

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-127287

(P2002-127287A)

(43) 公開日 平成14年5月8日(2002.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3 3 E 0 3 3
27/20		27/20	A 4 F 1 0 0
B 6 5 D 1/09		C 0 8 F 2/00	C 4 J 0 0 2
C 0 8 F 2/00		2/50	4 J 0 1 1
2/50		C 0 8 K 5/00	4 J 0 3 9
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-325087(P2000-325087)

(22) 出願日 平成12年10月25日(2000.10.25)

(71) 出願人 000111890

パイロットインキ株式会社

愛知県名古屋市中区昭和区緑町3-17

(72) 発明者 原田 祐樹

愛知県名古屋市中区昭和区緑町3丁目17番地

パイロットインキ株式会社内

(72) 発明者 千賀 邦行

愛知県名古屋市中区昭和区緑町3丁目17番地

パイロットインキ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可逆熱変色性積層体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熱変色機能と安全性を共に満足させた可逆熱変色性積層体を提供する。

【解決手段】 支持体上に、(イ)電子供与性呈色性有機化合物、(ロ)電子受容性化合物、及び、(ハ)前記二者の呈色反応の生起温度を制御する媒体からなる可逆熱変色性組成物を内包したマイクロカプセル顔料と光重合性組成物を含む紫外線照射により形成された厚みが10～100μmの可逆熱変色層を設けた積層体であり、前記積層体を可逆熱変色層の塗布面積1cm<sup>2</sup>に対して2mlの水(60℃)中に30分間浸漬した液中に過マンガン酸カリウム溶液を滴定した時の、前記過マンガン酸カリウム消費量が10ppm以下である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、(イ)電子供与性呈色性有機化合物、(ロ)電子受容性化合物、及び、(ハ)前記二者の呈色反応の生起温度を制御する媒体からなる可逆熱変色性組成物を内包したマイクロカプセル顔料と光重合性組成物を含む紫外線照射により形成された可逆熱変色層を設けた積層体であって、前記可逆熱変色層の厚みが $10\sim 100\mu\text{m}$ であり、且つ、可逆熱変色層の塗布面積 $1\text{cm}^2$ に対して $2\text{ml}$ の水( $60^\circ\text{C}$ )中に前記積層体を30分間浸漬した液中に過マンガン酸カリウム溶液を滴定した時の、前記過マンガン酸カリウム消費量が $10\text{ppm}$ 以下であることを特徴とする可逆熱変色性積層体。

【請求項2】 前記支持体が食品用容器、飲料用容器、或いは、食品用包装材料である請求項1記載の可逆熱変色性積層体。

【請求項3】 支持体上に、少なくとも可逆熱変色性マイクロカプセル顔料と光重合性組成物を含む可逆熱変色性紫外線硬化型インキを塗布して紫外線照射を行った後、 $40\sim 220^\circ\text{C}$ で $0.5\sim 120$ 分間の加熱処理を行って可逆熱変色層を設ける請求項1又は2記載の可逆熱変色性積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は可逆熱変色性積層体及びその製造方法に関する。更に詳細には、食品や飲料用容器或いは食品用包装材料等への適用に好適であり、安全性に優れた可逆熱変色性積層体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、(イ)電子供与性呈色性有機化合物、(ロ)電子受容性化合物、及び、(ハ)前記二者の呈色反応の生起温度を制御する媒体からなる可逆熱変色性組成物と、紫外線硬化型樹脂とを混合した可逆熱変色性紫外線硬化型インキ組成物が開示されている(特開平7-324178号公報)。一般的な紫外線硬化型インキは、着色剤の発色濃度が高いことから層の厚みを薄くすることができ、従って、短時間の紫外線照射によって層内部まで十分に硬化させることができる。また、紫外線照射後の層中に含まれる未反応のモノマー等の残存量は比較的少量である。それに対して、前記可逆熱変色性紫外線硬化型インキ組成物により形成される層は、着色剤として用いられる可逆熱変色性組成物の色濃度が比較的低い場合、層を厚くして色濃度を高くする試みがなされる。この場合、未反応のモノマー等が層中に多量に残存することとなり、これらが溶出する等、安全性に欠けるため、飲食用途等には実用を制限されるものであった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記した従

来の可逆熱変色性積層体の不具合を解消するものであって、即ち、安全性に優れ、実用性に富む可逆熱変色性積層体及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、支持体上に、(イ)電子供与性呈色性有機化合物、(ロ)電子受容性化合物、及び、(ハ)前記二者の呈色反応の生起温度を制御する媒体からなる可逆熱変色性組成物を内包したマイクロカプセル顔料と光重合性組成物を含む紫外線照射により形成された可逆熱変色層を設けた積層体であって、前記可逆熱変色層の厚みが $10\sim 100\mu\text{m}$ であり、且つ、可逆熱変色層の塗布面積 $1\text{cm}^2$ に対して $2\text{ml}$ の水( $60^\circ\text{C}$ )中に前記積層体を30分間浸漬した液中に過マンガン酸カリウム溶液を滴定した時の、前記過マンガン酸カリウム消費量が $10\text{ppm}$ 以下である可逆熱変色性積層体を要件とする。更には、前記支持体が食品用容器、飲料用容器、或いは、食品用包装材料であることを要件とする。更には、支持体上に、少なくとも(イ)電子供与性呈色性有機化合物、(ロ)電子受容性化合物、及び、(ハ)前記二者の呈色反応の生起温度を制御する媒体からなる可逆熱変色性組成物を内包したマイクロカプセル顔料と光重合性組成物を含む可逆熱変色性紫外線硬化型インキを塗布して紫外線照射を行った後、 $40\sim 220^\circ\text{C}$ で $0.5\sim 120$ 分間の加熱処理を行って可逆熱変色層を設ける請求項1又は2記載の可逆熱変色性積層体の製造方法を要件とする。

【0005】前述したように可逆熱変色性組成物は一般非熱変色性顔料に比べて色濃度が低いため、特に下層を隠蔽する系においては層を厚くする必要がある。前記層の厚みとしては、 $10\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\sim 60\mu\text{m}$ の範囲が好適である。層の厚みが $10\mu\text{m}$ 未満では、十分な発色濃度を示すことができず、実用性に乏しい。また、層の厚みが $100\mu\text{m}$ を越えると、十分な発色濃度を示すものの、紫外線を照射しても層内部に硬化不良を生じ易くなり、塗膜強度や接着力が低下して十分な耐久性を示さない。

【0006】また、本発明においては、可逆熱変色積層体を水中に浸漬し、可逆熱変色層から水中に溶出したモノマー等の量を過マンガン酸カリウム溶液にて定量分析した結果、過マンガン酸カリウム消費量が $10\text{ppm}$ 以下である。更に詳しく説明すれば、前記水は $60^\circ\text{C}$ の温水であり、水量は可逆熱変色層の塗布面積 $1\text{cm}^2$ に対して $2\text{ml}$ の量である。前記水中に積層体を30分間浸漬した後、液中に過マンガン酸カリウム溶液を滴定して、その消費量を測定する。

【0007】次に過マンガン酸カリウム溶液の滴定について説明する。当試験は厚生省告示第370号中の食品容器包装用合成樹脂規格に準ずる方法であり、安全性に対する一つの指標としてとらえられる。滴定による過マンガン酸カリウム消費量によって、検体からの溶出物量

の多少を判断でき、それによって、安全性を評価する。前記過マンガン酸カリウム消費量が少なければ、溶出物量も少なく、より安全であるといえる。試験の詳細は、三角フラスコに水100ml、硫酸5ml及び0.01N過マンガン酸カリウム溶液5mlを入れて5分間煮沸し、液を捨てて水で洗う。この三角フラスコに60℃の水100mlを充填し、50cm<sup>2</sup>の可逆熱変色層が形成された積層体を30分間浸漬した後、前記積層体を取り出し、液中に硫酸5ml、0.01N過マンガン酸カリウム溶液10mlを加え、加熱して5分間煮沸する。次いで、加熱を止め、直ちに0.01Nシュウ酸ナトリウム溶液10mlを加えて脱色した後、0.01N過マンガン酸カリウム溶液で微紅色が付くまで滴定して行う。これとは別に同様の方法で空試験を行ない、次式により過マンガン酸カリウム消費量(ppm)を求める。  
過マンガン酸カリウム消費量 =  $(a - b) \times 1000 / 100 \times 0.316$

a : 本試験の0.01N過マンガン酸カリウム溶液の滴定量(ml)

b : 空試験の0.01N過マンガン酸カリウム溶液の滴定量(ml)

【0008】当試験は、合成樹脂からの溶出物を確認するものであるが、紫外線硬化型インキを用いた積層体の紫外線重合反応と前記過マンガン酸カリウム消費量に相関があることを新たに見出した。即ち、紫外線照射条件の異なる検体について同様の試験を行った結果、紫外線積算照射量と過マンガン酸カリウム消費量は反比例することが明らかとなった。このことから、当試験における積層体中の残存未反応樹脂量の測定値が、本来の規格と同様に安全性の指標となる。従って、前記食品容器包装用合成樹脂規格である10ppm以下の過マンガン酸カリウム消費量を示す積層体は、非常に安全性が高く、様々な用途への応用が可能と言える。例えば、高い安全性が要求される食品や飲料用容器、容器包装材料等に適用できる。

【0009】次に、前記積層体の製造方法として好適な加熱処理方法について説明する。前述した通り、紫外線積算照射量と過マンガン酸カリウム消費量は反比例し、適正な膜厚、紫外線照射強度、照射時間等を設定し、層の内部まで十分に硬化させることで安全性を確保することができる。しかし、前記した紫外線積算照射量や、可逆熱変色性紫外線硬化型インキ中の組成等が僅かに変わっても過マンガン酸カリウム消費量は変動する。従って、特に安全性を要求される食品、飲料関係への用途には、前記食品容器包装用合成樹脂規格の適合が必須であり、残存未反応樹脂量を低くする方法が必要となる。その方法を検討した結果、紫外線照射後の積層体を加熱処理することが最も有効であることを見出した。仮に、紫外線積算照射量やインキ中の組成等の条件が変動して過マンガン酸カリウム消費量が10ppmを越えたとして

も、適切な加熱処理を行うことで残存未反応樹脂量を減少させ、過マンガン酸カリウム消費量を10ppm以下にすることが可能である。即ち、紫外線照射のみでは完全に樹脂を重合させることが難しい場合においても、その後に加熱処理を行なうことによって重合反応を促進させ、未反応樹脂量を減らすことができるのである。その他の方法として紫外線照射強度、照射時間を共に増すことで未反応樹脂を減少させることもできるが、この方法は高出力の紫外線照射装置を用いたり、長時間の紫外線照射によって樹脂の黄変が発生するとともに、本来、紫外線に対して耐光堅牢性の低い可逆熱変色性組成物に対しても悪影響を与え、その変色機能が損なわれる虞がある。また、紫外線照射のみで硬化を行なう場合、ある程度までは重合が進行するが、その後、高出力かつ長時間の紫外線照射を行なっても、それ以上、重合が進行しない場合が多く見られる。前記加熱処理条件は適用素材によっても異なるが、40～220℃、好ましくは50℃～200℃の温度範囲で0.5～120分、好ましくは1～100分の処理時間が好適である。40℃で0.5分未満の加熱処理条件では、その効果が少ないため、実用性に乏しく、また、220℃で120分を越える加熱処理条件では、紫外線硬化樹脂、及び適用素材の熱による褐変、変形等の問題に加え、可逆熱変色性顔料の変色機能を損なう場合がある。

【0010】次に、本発明の積層体を形成するために用いられる可逆熱変色性紫外線硬化型インキについて説明する。マイクロカプセルに内包する可逆熱変色性組成物としては(イ)電子供与性呈色性有機化合物、(ロ)電子受容性化合物、(ハ)両者の呈色反応の生起温度を決める反応媒体の三成分を含む組成物が好適に用いられ、例えば、本出願人が提案した、特公昭51-44706号公報、特公昭51-44707号公報、特公平1-29398号公報等に記載のものが利用できる。前記組成物は所定の温度(変色点)を境としてその前後で変色し、変色点以上の温度域で消色状態、変色点未満の温度域で発色状態を呈し、前記両状態のうち、常温域では特定的一方の状態しか存在しえない。即ち、もう一方の状態は、その状態が発現するのに要する熱又は冷熱が適用されている間は維持されるが、前記熱又は冷熱の適用がなくなれば常温域で呈する状態に戻る、ヒステリシス幅が比較的小さい熱変色挙動を示す加熱消色型の可逆熱変色性組成物である。また、本出願人が提案した特公平4-17154号公報、特開平7-179777号公報、特開平7-33997号公報、特開平8-39936号公報等に記載された大きなヒステリシス特性を示す、即ち、温度変化による着色濃度の変化をプロットした曲線の形状が、温度を変色温度域より低温側から上昇させていく場合と逆に変色温度より高温側から下降させていく場合とで大きく異なる経路を辿って変色し、低温側変色点以下の温度域での発色状態、或いは高温側変色点以上

の温度域での消色状態が、前記変色に要した冷熱又は熱の適用を取り去った後にあっても互变的に記憶保持できる加熱消色型の感温変色性色彩記憶性組成物を利用することもできる。

【0011】また、本出願人が提案した特開平11-129623号公報、特開平11-5973号公報等に記載の、組成物中に含まれる(ロ)電子受容性化合物として炭素数3乃至18の直鎖又は側鎖アルキル基を有する特定のアロキシフェノール化合物を適用した加熱発色型の可逆熱変色性組成物を適用することもできる。更に、前記加熱発色型の可逆熱変色性組成物に含まれる電子受容性化合物として、3-ヒドロキシ安息香酸トリデシルエステル、3-ヒドロキシ安息香酸テトラデシルエステル、3-ヒドロキシ安息香酸ペンタデシルエステル、3-ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステル、3-ヒドロキシ安息香酸ヘプタデシルエステル、3-ヒドロキシ安息香酸オクタデシルエステル、3-ヒドロキシ安息香酸ノナデシルエステル、3-ヒドロキシ安息香酸エイコシルエステル、3-ヒドロキシ安息香酸ヘンエイコシルエステル、3-ヒドロキシ安息香酸ドコシルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸トリデシルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸テトラデシルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸ペンタデシルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸ヘプタデシルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸オクタデシルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸ノナデシルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸エイコシルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸ヘンエイコシルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸ドコシルエステル、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸トリデシルエステル、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸テトラデシルエステル、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸ペンタデシルエステル、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステル、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸ヘプタデシルエステル、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸オクタデシルエステル、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸ノナデシルエステル、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸エイコシルエステル、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸ヘンエイコシルエステル、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸ドコシルエステル、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸トリデシルエステル、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸テトラデシルエステル、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸ペンタデシルエステル、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステル、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸ヘプタデシルエステル、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸オクタデシルエステル、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸ノナデシルエステル、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸エイコシルエステル、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸ヘンエイコシルエステル、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸ドコシルエステル等のヒドロキシ安息香酸エステルを用いることもできる。

【0012】前記可逆熱変色性組成物は、(イ)、(ロ)、(ハ)成分を必須成分とし、各成分の割合は、濃度、変色温度、変色形態や各成分の種類に左右されるが、一般的に所望の特性が得られる成分比は、(イ)成分1に対して、(ロ)成分0.1~50、好ましくは0.5~20、(ハ)成分1~200、好ましくは5~100の範囲である(前記割合はいずれも重量部である)。尚、前記各(イ)、(ロ)、(ハ)成分は各々2種以上の化合物の混合であってもよい。

【0013】前記可逆熱変色性組成物はマイクロカプセルに内包させたマイクロカプセル形態の顔料として使用される。これは、鮮明且つ高濃度の発色性、均質性、分散安定性、耐薬品性、耐熱性等の実用性を満たすからである。前記マイクロカプセルは粒子径が0.1~100 $\mu$ m、好ましくは0.1~50 $\mu$ m、より好ましくは0.1~30 $\mu$ mの範囲が実用性を満たす。尚、マイクロカプセル化は、従来より公知の界面重合法、in situ重合法、液中硬化被覆法、水溶液からの相分離法、有機溶媒からの相分離法、融解分散冷却法、気中懸濁被覆法、スプレードライイング法等の方法により調製できる。更にマイクロカプセル顔料の表面には、目的に応じて更に二次的な樹脂皮膜を設けて耐久性を付与させたり、表面特性を改質させて実用に供することもできる。

【0014】前記光重合性組成物について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。前記光重合性組成物は光重合開始剤、反応性オリゴマー及び反応性モノマーからなる。光重合開始剤は従来より汎用である、アセトフェノン、ジメトキシアセトフェノン、2-フェニル-2, 2-ジメトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2, 2-ジメトキシアセトフェノン、トリクロアセトフェノン、p-メチルチオ-2-モルホリノ-2, 2-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン系開始剤、ベンゾフェノン、[4-(4-メチルフェニル)チオ]フェニルフェニルメタノン、ミヒラーケトン、[4-フェニルチオフェニル]フェニルメタノン、[4-フェニルチオフェニル]-2'-クロロフェニルメタノン、[4-フェニルチオフェニル]-4'-メトキシフェニルメタノン、[4-フェニルチオフェニル]-2', 4'-ジクロロフェニルメタノン、クロロメチルベンゾフェノン等のベンゾフェノン系開始剤、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等のチオキサントン系開始剤、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、エチル-2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキ

シベンゾイル) - 2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジシクロベンゾイル) - 4-プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジシクロベンゾイル) - 2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド系開始剤、ベンゾインエーテル系開始剤、 $\alpha$ -アシルオキシムエステル系開始剤等を単独、或いは複数併用して用いることができる。また、N-ジメチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノエチルベンゾエート、4-ジメチルアミノイソamilベンゾエート等の光増感剤も必要に応じて併用、添加することができる。反応性オリゴマー、及び、モノマーとしては、透明性の高い樹脂が好適に用いられる。反応性オリゴマーとしては、ポリエステルアクリレート、ポリアクリレート、エポキシアクリレート、ポリアクリレート、オリゴアクリレート、アルキドアクリレート、ポリオールアクリレート等が挙げられる。又、反応性モノマーとしては、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート等の単官能性モノマー、1, 3-ブタンジオールアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールアクリレート等の2官能性モノマー、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多官能モノマー等が挙げられる。

【0015】その他、インキ中には必要に応じて紫外線吸収剤、酸化重合触媒、消泡剤、レベリング剤、赤外線吸収剤、酸化防止剤、一重項酸素消光剤、老化防止剤、帯電防止剤、揺変性付与剤、体質顔料、粘度調整剤、分散剤、つや消し剤、浸透剤、pH調整剤、防腐剤、防錆剤、重合禁止剤、シランカップリング剤等の各種添加剤や非熱変色性の一般染料を添加することができる。

【0016】前記のようにして得られる可逆熱変色性紫外線硬化型インキは、従来より公知の方法、例えば、スクリーン印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、コーター、タンポ印刷、転写等の印刷手段、刷毛塗り、スプレー塗装、流し塗り、ローラー塗り、浸漬塗装、等の手段により支持体上に可逆熱変色層が設けられる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の可逆熱変色性積層体は、支持体上に可逆熱変色性紫外線硬化型インキを用いて適切な膜厚の層を形成し、汎用の紫外線照射装置を用いて硬化し、必要に応じて加熱処理を行なうことにより可逆熱変色層を形成して得られる。前記支持体は、ガラス、陶磁器、合成紙、不織布、ポリエステル、ポリスチレン、ポリプロピレン等のプラスチックフィルム等を例示でき、食品分野、装飾分野、示温分野、玩具分野等に使用できる。

【0018】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。なお、実施例

中の部は重量部を示す。

実施例1

可逆熱変色性積層体の作製

15℃以下で橙色、18℃以上で無色を呈する可逆熱変色性組成物を内包したマイクロカプセル顔料20部、分散剤8部、エポキシアクリレートオリゴマー37部、テトラメチロールメタントリアクリレート26部、2-フェニル-2, 2-ジメトキシアセトフェノン4部、増感剤1部、及び、消泡剤、シランカップリング剤を混合、分散して可逆熱変色性紫外線硬化型インキを得た。前記可逆熱変色性紫外線硬化型インキを用いて、支持体として透明ガラスコップ表面にハート柄を60μmの厚さでスクリーン印刷した後、120W/cmのメタルハライドランプにより紫外線を照射し、層内部まで十分硬化させて可逆熱変色層を形成して可逆熱変色性積層体(可逆熱変色性ガラスコップ)を得た。

【0019】過マンガン酸カリウム消費量の測定

前記可逆熱変色性ガラスコップを、ハート柄面積1cm<sup>2</sup>あたり2mlの水に60℃条件下で30分間浸漬した後、コップを取り出して得られた溶液100mlを三角フラスコ(予めフラスコ内に水100ml、硫酸5ml及び0.01N過マンガン酸カリウム溶液5mlを入れて5分間煮沸した後、液を捨て、水で洗浄したものを使用)に採り、硫酸5mlを加え、更に0.01N過マンガン酸カリウム溶液10mlを加え、加熱して5分間煮沸した。次いで、加熱を止め、直ちに0.01Nシュウ酸ナトリウム溶液10mlを加えて脱色した後、0.01N過マンガン酸カリウム溶液を用いて淡紅色が付くまで滴定を行なった。これとは別に、同様の方法で空試験を行ない、過マンガン酸カリウム消費量を測定した結果、8.5ppmであり、積層体中の未反応残存樹脂やモノマーの量が少なく安全性が高いことを示していた。なお、前記過マンガン酸カリウム消費量は次式により算出した。

過マンガン酸カリウム消費量 =  $(a - b) \times 1000 / 100 \times 0.316$

a : 本試験の0.01N過マンガン酸カリウム溶液の滴定量(ml)

b : 空試験の0.01N過マンガン酸カリウム溶液の滴定量(ml)

前記可逆熱変色性ガラスコップ中に冷水を注ぎ、コップ表面が15℃以下になると橙色のハート柄が現出した。また、冷水を取り除きコップ表面が18℃以上になると無色になった。なお、この変化は繰り返し行なうことができた。

【0020】実施例2

可逆熱変色性積層体の作製

28℃以下で黒色、32℃以上で無色を呈する可逆熱変色性組成物を内包したマイクロカプセル顔料30部、ロジン変性アクリレートオリゴマー40部、トリメチロー

ルプロパントリアクリレートのプロピレンオキシド付加物(3モル)24部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン5部、及び、消泡剤、紫外線吸収剤、レベリング剤を混合、分散して可逆熱変色性紫外線硬化型インキを得た。前記可逆熱変色性紫外線硬化型インキを用いて、支持体として紙製パンフレットにテレビ画面内に人物が映し出された様相の非熱変色像がオフセット印刷された、前記テレビ画面上に50 $\mu$ mの厚さでスクリーン印刷を行ない、その後、80W/cm<sup>2</sup>メタルハライドランプにより紫外線を照射し、層内部まで十分硬化させて可逆熱変色層を形成して可逆熱変色性積層体(可逆熱変色性印刷物)を得た。

#### 【0021】過マンガン酸カリウム消費量の測定

前記印刷物を実施例1と同様の方法で試験した結果、過マンガン酸カリウム消費量は7.0ppmであり、積層体中の未反応残存樹脂やモノマーの量が少なく安全性が高いことを示していた。前記印刷物の可逆熱変色層は、28℃以下ではテレビ画面上は黒く発色しているため、テレビには何も映っていない様相が視覚されるが、32℃以上に加温すると可逆熱変色層が黒色から無色になって下層の非変色印刷像(人物像)が視覚され、あたかもテレビが映っているような様相が視覚された。なお、この変化は繰り返し行なうことができた。

#### 【0022】実施例3

可逆熱変色性積層体の作製

15℃以下で青色、38℃以上で無色を呈する広いヒステリシス幅を示す可逆熱変色性組成物を内包したマイクロカプセル顔料30部、非変色性ピンク顔料5部、ウレタンアクリレートオリゴマー26部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート38部、2-フェニル-2,2-ジメトキシアセトフェノン2部、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド3部、及び、消泡剤、レベリング剤、粘度調整剤を混合、分散して可逆熱変色性紫外線硬化型インキを得た。前記可逆熱変色性紫外線硬化型インキを用いて、支持体として発泡ポリスチレン基材の全面に20 $\mu$ mの厚さでスプレー塗工を行い、60W/cm<sup>2</sup>水銀ランプにて紫外線照射し、更に、70℃で30分間の加熱処理を行なって可逆熱変色層を形成して可逆熱変色性積層体(可逆熱変色性食品容器)を得た。

#### 【0023】過マンガン酸カリウム消費量の測定

前記可逆熱変色性食品容器を、可逆熱変色層の表面積1cm<sup>2</sup>あたり2mlの水に60℃条件下で30分間浸漬した後、容器を取り出して得られた溶液100mlを三角フラスコ(予めフラスコ内に水100ml、硫酸5ml及び0.01N過マンガン酸カリウム溶液5mlを入れて5分間煮沸した後、液を捨て、水で洗浄したものを使用)に採り、硫酸5mlを加え、更に0.01N過マンガン酸カリウム溶液10mlを加え、加熱して5分間煮沸した。次いで、加熱を止め、直ちに0.01Nシュウ

酸ナトリウム溶液10mlを加えて脱色した後、0.01N過マンガン酸カリウム溶液を用いて淡紅色が付くまで滴定を行なった。これとは別に、同様の方法で空試験を行ない、過マンガン酸カリウム消費量を測定した結果、4.2ppmであり、積層体中の未反応残存樹脂やモノマーの量が少なく安全性が高いことを示していた。前記可逆熱変色性食品容器は室温下では紫色を呈しているが、加温するとピンク色に変色し、その状態は室温下で保持され、収容した食品が冷めた後でも加熱したことを確認できるインジケータースとして機能した。なお、この変化は繰り返し行なうことができた。

#### 【0024】実施例4

可逆熱変色性積層体の作製

15℃以下で青色、18℃以上で無色を呈する可逆熱変色性組成物を内包したマイクロカプセル顔料20部、分散剤15部、エポキシアクリレートオリゴマー37部、テトラメチロールメタントリアクリレート26部、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド3部、紫外線吸収剤1部、増感剤2部、及び、消泡剤、シランカップリング剤を混合、分散して可逆熱変色性紫外線硬化型インキを得た。次に、前記可逆熱変色性紫外線硬化型インキを用いて、透明性ガラスコップ表面にベタ柄を30 $\mu$ mの厚さでスクリーン印刷し、160W/cm<sup>2</sup>メタルハライドランプにて紫外線照射し、更に、以下の表に示す条件で加熱処理を行なって可逆熱変色層を形成して可逆熱変色性積層体(可逆熱変色性コップ)を得た。前記可逆熱変色性コップを、可逆熱変色層の表面積1cm<sup>2</sup>あたり2mlの水に60℃条件下で30分間浸漬した後、容器を取り出して得られた溶液100mlを三角フラスコ(予めフラスコ内に水100ml、硫酸5ml及び0.01N過マンガン酸カリウム溶液5mlを入れて5分間煮沸した後、液を捨て、水で洗浄したものを使用)に採り、硫酸5mlを加え、更に0.01N過マンガン酸カリウム溶液10mlを加え、加熱して5分間煮沸した。次いで、加熱を止め、直ちに0.01Nシュウ酸ナトリウム溶液10mlを加えて脱色した後、0.01N過マンガン酸カリウム溶液を用いて淡紅色が付くまで滴定を行なった。これとは別に、同様の方法で空試験を行ない、過マンガン酸カリウム消費量を測定した。以下に加熱処理条件と過マンガン酸カリウム消費量を示す。

#### 【0025】

#### 【表1】

加熱処理条件		過マンガン酸カリウム消費量
加熱温度	処理時間	
100℃	105分	7.2ppm
120℃	105分	3.9ppm
150℃	6分	9.8ppm
160℃	6分	6.8ppm
175℃	6分	5.3ppm
200℃	6分	4.2ppm

【0026】表1の結果の通り、加熱処理によって溶出物の未反応残存樹脂やモノマーの量が減少し、安全性が向上した。前記可逆熱変色性コップは15℃以下で濃青色のベタ柄が現れ、18℃以上で無色となった。なお、この変化は繰り返し行なうことができた。

#### 【0027】比較例1

実施例1と同様の可逆熱変色性インキを用いて、透明性ガラスコップ上に5μmの厚みでハート柄を塗工し可逆熱変色性ガラスコップを得た前記可逆熱変色性ガラスコップを15℃以下に冷却したが、薄い橙色が僅かに視認されるに過ぎず、色変化に乏しいものであった。

#### 【0028】比較例2

実施例1と同様の可逆熱変色性紫外線硬化型インキを用いて、透明性ガラスコップ上に120μmの厚みでハート柄を塗工し可逆熱変色性ガラスコップを得た。前記可

逆熱変色性ガラスコップは可逆熱変色層が厚すぎるため層内部が硬化不良を起こし、擦過により層が容易に剥離した。更に、実施例1と同様の方法で過マンガン酸カリウム消費量を測定した結果、30ppm以上であり、安全性に劣るものであった。

#### 【0029】比較例3

実施例3と同様の可逆熱変色性紫外線硬化型インキを用いて加熱処理を施さない以外は同様の方法で可逆熱変色性食品容器を得た。前記可逆熱変色性食品容器の過マンガン酸カリウム消費量を実施例1と同様の方法で測定した結果、16ppmであり、未反応樹脂やモノマーの残存量が多く安全性に劣るものであり、食品用容器としての使用はできなかった。

#### 【0030】比較例4

実施例4と同様の可逆熱変色性紫外線硬化型インキを用いて加熱処理を施さない以外は同様の方法で可逆熱変色性コップを得た。前記可逆熱変色性コップの過マンガン酸カリウム消費量を実施例1と同様の方法で測定した結果、20ppmであり、未反応樹脂やモノマーの残存量が多く安全性に劣るものであり、飲料用容器としての使用はできなかった。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明は、熱変色機能と安全性を共に満足させた、食品容器、飲料用容器、食品包装材料等に適した可逆熱変色性積層体を提供できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C08K 5/00

C08L 101/00

C09D 11/10

識別記号

F I

C08L 101/00

C09D 11/10

B65D 1/00

ターマコード' (参考)

B

Fターム(参考) 3E033 AA20 BB08 CA20 EA10  
4F100 AK25 AK53 AL05B AT00A  
BA02 CA13B CA13H CA18  
CA30 CC02B DA01 DE04B  
EH46 EJ54B GB15 GB16  
GB23 HB31 JL10B JN28  
JN28B  
4J002 AA001 BG001 CD201 CF001  
CH001 CK021 FD206 FD207  
GG01 GG02  
4J011 CA01 CA02 CA03 CA08 CC10  
QA03 QA12 QA22 QB13 QB15  
QB19 QB23 SA01 SA21 SA31  
SA64 SA84 UA01 VA01  
4J039 AD10 BC16 BC20 BC29 BC54  
BC56 BE01 BE02 BE27 CA11  
EA06 EA29 GA01 GA03 GA10